

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204197

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C08L 9/00  
B60C 1/00  
C08K 3/00  
C08L 7/00  
// (C08K 3/00  
C08K 3:22  
C08K 3:04  
C08K 3:36 )

(21)Application number : 11-318574

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP  
SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 09.11.1999

(72)Inventor : EZAWA TADASHI  
FUKUSHIMA YASUKIMI  
SHIBUSAWA SUSUMU

(30)Priority

Priority number : 10317932 Priority date : 09.11.1998 Priority country : JP

## (54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition for tire treads which maintain the good wet performance and low fuel cost properties of conventional aluminum hydroxide-containing compositions and have improved abrasion resistance.

SOLUTION: This rubber composition for tire treads comprises (A) 100 pts.wt. of a rubber component comprising at least one rubber selected from natural rubber and dienic synthetic rubbers, (B) 5-50 pts.wt. of aluminum hydroxide particles which have an average secondary particle diameter DL of  $\leq 0.8 \mu\text{m}$  and a DL/DI ratio of  $\leq 1.7$  (DI is an average primary particle diameter), and (C) 5-80 pts.wt. of at least one selected from carbon black and silica.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-204197  
(P2000-204197A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	
// (C 0 8 K 3/00			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-318574	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成11年11月9日 (1999.11.9)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(31) 優先権主張番号	特願平10-317932	(72) 発明者	江澤 直史 東京都小平市小川東町3-5-5-715
(32) 優先日	平成10年11月9日 (1998.11.9)	(72) 発明者	福島 靖王 東京都小平市小川東町3-5-5-546
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来の水酸化アルミニウム配合における良好なウェット性能と低燃費性を保持するとともに、耐摩耗性を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも一種からなるゴム成分100重量部、(B) 二次粒子平均径 $D_2$ が $0.8\mu m$ 以下であり、且つこの $D_2$ と一次粒子平均径 $D_1$ との比( $D_2/D_1$ )が1.7以下である水酸化アルミニウム5~50重量部、及び(C) カーボンブラック及びシリカから選ばれた少なくとも一種5~80重量部を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも一種からなるゴム成分 100 重量部、(B) 二次粒子平均径  $D_2$  が  $0.8 \mu\text{m}$  以下であり、且つこの  $D_2$  と一次粒子平均径  $D_1$  との比 ( $D_2 / D_1$ ) が 1.7 以下である水酸化アルミニウム 5~50 重量部、及び (C) カーボンブラック及びシリカから選ばれた少なくとも一種 5~80 重量部を含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】 水酸化アルミニウムの一次粒子平均径  $D_1$  が、 $0.35 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 3】 さらに、(D) カップリング剤を含有する請求項 1 又は 2 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 4】 カップリング剤が、シラン系カップリング剤である請求項 3 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 5】 (C) 成分のカーボンブラックが、窒素吸着比表面積 (BET) が  $90 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上で、かつジブチルфтаレート吸油量 (DBP) が  $100 \text{ ミリリットル} / 100 \text{ g}$  以上のものである請求項 1~4 のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物に関し、さらに詳しくは、従来の水酸化アルミニウム配合における良好なウェット性能と低燃費性を保持するとともに、耐摩耗性を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ゴム用補強充填剤としては、カーボンブラックが多用されている。これは、カーボンブラックが他の充填剤に比べて、高い補強性と優れた耐摩耗性を付与しうるからである。一方、近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車の燃料消費節約を目的として、タイヤ用ゴムの低発熱化、すなわち低転がり抵抗を図る場合、カーボンブラックの充填量減量、あるいは大粒径のカーボンブラックの使用が考えられるが、いずれの場合も、補強性、耐摩耗性、湿潤路面でのグリップ性が低下するのを免れないことが知られている。他方、低発熱性と、補強性、耐摩耗性、湿潤路面でのグリップ性を両立させる充填剤として、含水ケイ酸 (湿式シリカ) が知られており、例えば特開平 3-252431 号公報、特開平 6-248116 号公報、特開平 7-70369 号公報、特開平 7-188466 号公報、特開平 7-196850 号公報、特開平 8-225684 号公報、特開平 8-245838 号公報、特開平 8-337687 号公報など、数多くの特許が出願されている。

【0003】しかしながら、この含水ケイ酸は、同程度の比表面積を有するカーボンブラックと比較して、ゴム

組成物の貯蔵弾性率を下げるため、ドライ路面での運動性能が劣るという欠点を有している。上記貯蔵弾性率を高める方法として、含水ケイ酸の充填量の増量、含水ケイ酸の比表面積の増大などが知られているが、いずれの場合も、含水ケイ酸の特徴である低発熱性を低下させるという問題を有している。また、湿潤路面でのグリップ性を向上させる手段として、ゴムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を高くすることが知られている。しかしながら、ゴムの  $T_g$  を高くすることは  $0^\circ\text{C}$  での  $\tan \delta$  が高くなる方向にあるため、低温性能が低下するとともに、転がり抵抗が高くなる、すなわち低燃費性が悪化するという問題が生じる。

【0004】これらの問題を解決するために、これまで様々な技術、例えば (1) 特殊なシリカと練り工夫で湿潤路面でのグリップ性を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物 (ヨーロッパ特許第 501227 号明細書)、

(2) 加工性、耐摩耗性を低下させることなく、かつ低発熱性を保持し、ウェットスキッド性能を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物 (特開平 7-149950 号公報)、(3) 低温域及び高温域のウェット路面又はセミウェット路面におけるグリップ性及び作業性を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物 (特開平 8-59893 号公報)、(4) 耐摩耗性を損なわずに、低温域及び高温域のウェット路面及びセミウェット路面におけるグリップ性を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物 (特開平 8-59894 号公報) などが開示されている。しかしながら、上記 (1) のゴム組成物においては、作業性 (加工性) に問題があり、(2) のゴム組成物は、耐摩耗性が充分とはいえない。また、(3) 及び (4) のゴム組成物においては、補強用充填剤の配合量が多すぎるという問題がある。一方、ゴム用補強充填剤として、水酸化アルミニウムが知られている。この水酸化アルミニウムを配合したゴム組成物をタイヤトレッドに用いるタイヤは、湿潤路面でのグリップ性などのウェット性能が良好で、かつ低燃費性を有するものの、耐摩耗性に劣るという欠点を有している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、自動車のタイヤトレッドに使用した場合、従来の水酸化アルミニウム配合における良好なウェット性能と低燃費性を保持するとともに、耐摩耗性を向上させるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するゴム組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、天然ゴムやジエン系合成ゴムに対し、特定の平均粒子径と比表面積を有する水酸化アルミニウムを所定の割合で配合するとともに、カーボンブラック及び

／又はシリカを所定の割合で配合することにより、その

目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも一種からなるゴム成分100重量部、(B)二次粒子平均径 $D_2$ が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、且つこの $D_2$ と一次粒子平均径 $D_1$ との比( $D_2/D_1$ )が1.7以下である水酸化アルミニウム5~50重量部、及び(C)カーボンブラック及びシリカから選ばれた少なくとも一種5~80重量部を含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物における

(A)成分としては、天然ゴム及びジエン系合成ゴムが用いられる。ここで、ジエン系合成ゴムとしては、例えばポリイソプレン合成ゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)などが挙げられる。この(A)成分の天然ゴムやジエン系合成ゴムは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明のゴム組成物における(B)成分の水酸化アルミニウムとしては、二次粒子平均径 $D_2$ が $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、且つこの $D_2$ と一次粒子平均径 $D_1$ との比( $D_2/D_1$ )が1.7以下のものを用いることが必要である。ここで、二次粒子平均径 $D_2$ は、超音波分散をした後にレーザー回折式粒度分析計で測定した平均径であり、 $D_1$ は、BET比表面積から次式

$D_1 = 6 / \{ (BET \text{比表面積}) \times (\text{真比重}) \}$ によって算出される径である。(なお、上記BET比表面積は、 $110^\circ\text{C}$ で30分間乾燥後、JIS R1626に準拠し、窒素吸着一点法にて測定した値である。)

この水酸化アルミニウムの二次粒子平均径 $D_2$ が $0.8\mu\text{m}$ を超えたり、一次粒子平均径 $D_1$ が大きすぎると、補強効果が充分に発揮されず、耐摩耗性に劣る上、湿潤路面でのグリップ性(ウェット性能)が低下する。また、粒子径が小さすぎると、粒子同士の凝集が強くなり、二次粒子径/一次粒子径の比( $D_2/D_1$ )が2を超え、ゴムへの良好な分散が困難となり、所望の性能を有するゴム組成物が得られない場合がある。耐摩耗性、ウェット性能及び低燃費性のバランスなどの面から、この水酸化アルミニウムの二次粒子平均径 $D_2$ は $0.8\mu\text{m}$ 以下であり、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下が好適であり、一次粒子平均径 $D_1$ は $0.35\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.30\mu\text{m}$ 以下がより好適であり、また $D_2/D_1$ は1.7以下であり、特に1.5以下が好ましい。

【0008】本発明においては、この(B)成分の水酸化アルミニウムは一種用いてもよく二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は(A)成分100重量部当たり、5~50重量部の範囲である。この含有量が5重量部未満では充分な湿潤路面でのグリップが

得られず、本発明の目的が達せられない。また、50重量部を超えると耐摩耗性が損なわれる上、ゴム組成物に要求される他の物性が低下するおそれがある。耐摩耗性、ウェット性能及び低燃費性を考慮すると、この(B)成分の好ましい含有量は、10~30重量部の範囲である。本発明のゴム組成物においては、(C)成分として、カーボンブラック及びシリカの中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。ここで、カーボンブラックとしては、製造方法によりチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラックなどがあるが、いずれのものも使用することができる。また、このカーボブラックは、窒素吸着比表面積(BET)が $90\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつジブチルфтаレート吸油量(DBP)が100ミリリットル/100g以上のものが好適である。

【0009】このBET値が $90\text{m}^2/\text{g}$ 未満では充分な耐摩耗性が得られにくく、BET値があまり大きすぎると低燃費性が悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、このBET値のより好ましい範囲は、 $90\sim300\text{m}^2/\text{g}$ である。なお、該BET値はASTM D3037-88に準拠して測定した値である。さらに、DBP値が100ミリリットル/100g未満では充分な耐摩耗性が得られにくく、また、このDBP値があまり大きすぎると低燃費性が悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、このDBP値のより好ましい範囲は、 $50\sim200$ ミリリットル/100gである。なお、該DBP値は、JIS K6221-1982(A法)に準拠して測定した値である。

【0010】一方、シリカとしては特に制限はなく、従来ゴム補強用として慣用されているもの、例えば乾式法シリカ、湿式法シリカ(含水ケイ酸)などの中から適宜選択して用いることができる。このシリカは、耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、窒素吸着比表面積(BET)が $70\sim300\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものが好適である。なお、該BET値は、 $300^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後、ASTM D4820-93に準拠して測定した値である。本発明においては、(C)成分として、前記カーボンブラックのみを用いてもよいし、またシリカのみを用いてもよく、あるいは、カーボンブラックとシリカを併用してもよい。この(C)成分の含有量は、耐摩耗性、ウェット性能及び低燃費性のバランスなどの面から、(A)成分100重量部当たり、5~80重量部、好ましくは30~70重量部の範囲で選ばれる。本発明のゴム組成物においては、所望により、(D)成分として、カップリング剤を含有させることができる。(C)成分としてシリカを用いる場合には、さらに有効である。このカップリング剤としては特に制限はなく、従来公知の様々なカップリング剤の中から任意のものを選択して用いることができるが、これらの中で特にシラン系カップリング剤が好ましい。

【0011】ここで、シラン系カップリング剤の例としては、一般式 $R_m(OR)_nSi-A^1-S_n-A^2-Si(OR)_mR$ 。または $X-S_n-A^1-SiR_m(OR)_n$ 。(但し、 $R$ は加水分解可能な基(例えばメチル基、エチル基等)であり、 $X$ は有機物と反応する官能基(例えばメルカプトアルキル基、アミノアルキル基、ビニル基、エポキシ基、グリシドキシアルキル基、ベンゾチアゾリル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルカルバモイル基等)であり、 $A^1$ 及び $A^2$ はそれぞれ炭素数1~9のアルキレン基である。 $m$ は $0 < m \leq 9$ を満たす正数であり、 $a$ は $0 \sim 2$ の実数である。)で表される化合物が挙げられ、具体的には、ビス(3-トリエトキシシリプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリプロピル)ジスルフィド等のビス(3-トリメトキシシリプロピル)ポリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリプロピル)ジスルフィド等のビス(3-トリメトキシシリプロピル)ポリスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリプロピル)テトラスルフィド等のビス(3-メチルジメトキシシリプロピル)ポリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド等のビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、3-トリメトキシシリプロピル-N、 $N$ -ジメチルカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリプロピルメタクリロイルモノスルフィなどのスルフィド化合物、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン化合物、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシドキシシラン化合物などが挙げられる。

【0012】本発明においては、この所望により用いられる(D)成分のカップリング剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は、前記(C)成分のシリカに対して、通常1~20重量%の範囲で選ばれる。この含有量が1重量%未満ではカップリング剤を含有させた効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方、20重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる。配合効果及び経済性などを考慮すると、この(D)成分のカップリング剤の好ましい含有量は、シリカの含有量の2~15重量%の範囲である。本発明のゴ

ム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、他の充填剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。このようにして、得られた本発明のゴム組成物は、タイヤトレッド用として用いられる。そして、該ゴム組成物をタイヤトレッドに用いることにより、ウェット性能と低燃費性と耐摩耗性のバランスに優れたタイヤを与えることができる。

#### 【0013】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。なお、加硫ゴムの物性は下記の方法に従って測定した。

#### (1) ウェットスキッド性能(湿潤路面でのグリップ性)

東洋精機(株)製、スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅0.1%、周波数52Hz、測定温度0℃の条件下で測定した際の $\tan \delta$ の値を、比較例1を100として指数表示した。数値が大きいほど、良好である。

#### (2) 転がり抵抗

上記(1)において、測定温度を60℃に変えた以外は、同様にして測定した $\tan \delta$ の値の逆数を、比較例1を100として指数表示した。数値が大きいほど、良好である。

#### (3) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用いて、室温でスリップ率25%の条件下で試験を行い、摩耗量の逆数を、比較例1を100として指数表示した。数値が大きいほど、良好である。

#### 【0014】実施例1

天然ゴム20重量部とSBR〔JSR(株)製、商標：SBR1500、溶液重合スチレンブタジエンゴム〕80重量部とからなるゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック(N339相当品)〔東海カーボン(株)製、商標：シーストKH、BET値93m<sup>2</sup>/g、DBP値119ミリリットル/100g〕60重量部、水酸化アルミニウム微粒化品〔二次粒子平均粒径 $D_2$  0.37 $\mu$ m、一次粒子平均径 $D_1$  0.30 $\mu$ m、 $D_2/D_1=1.23$ である。ここで、二次粒子平均径 $D_2$ はヘキサメタリン酸ソーダ0.3g/リットル水溶液に試料を入れ、超音波分散器で15分間分散させ凝集をばぐした後、Leeds & Northrup社製のレーザー回折式の粒度分析計マイクロトラックにて、粒度を測定した。一次粒子平均径 $D_1$ は110℃で30分間乾燥、JIS R1626に準拠し、窒素吸着一点法にてQUANTACHROME社の比較表面積測定装置QUANTASORBにて測定したBET比表面積値から次式により算出した。 $D_1=6/\{(BET比表面積) \times (真比重)\}$ 〕6重量部、アロマオイル16重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華3重量部、硫黄1重

量部、加硫促進剤DPG（ジフェニルグアニジン）1.2重量部及び老化防止剤6C（N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）1.0重量部を配合したのち、この配合物を150℃、30分間の条件で加硫し、得られた加硫ゴムの物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0015】実施例2

実施例1において、カーボンブラック（N339相当品）60重量部の代わりに、カーボンブラック（N339相当品）30重量部とシリカ〔日本シリカ工業（株）製、商標：ニップシールAQ、BET値195m<sup>2</sup>/g〕30重量部を用い、かつシラン系カップリング剤であるビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラス\*

\*ルフィド（デグサ社製Si69）45重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして加硫ゴムを作製し、その物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 比較例1

実施例1において、水酸化アルミニウム微粒化品の代わりに、水酸化アルミニウム〔昭和電工（株）製、商標：ハイジライトH-43M、二次粒子平均粒径D<sub>2</sub> 0.60μm、一次粒子平均粒径D<sub>1</sub> 0.35μm、D<sub>2</sub>/D<sub>1</sub> = 1.71〕を用いた以外は、実施例1と同様にして加硫ゴムを作製し、その物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0016】

#### 【表1】

第 1 表

			実施例 1	実施例 2	比較例 1
ゴム補強剤	水酸化アルミニウム	種類 (重量部)	微粒化品 15	微粒化品 15	ハイジライトH-43M 15
	カーボンブラック (重量部)		60	30	60
	シリカ (重量部)		—	30	—
加硫ゴム物性	ウェットスキッド性能		106	102	100
	転がり抵抗		102	114	100
	耐摩耗性		113	110	100

（ゴム補強剤の重量部はゴム成分100重量部に対する値である。）

#### 【0017】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は、タイヤトレッドに使用することにより、従来の水酸化アルミニウム配合※

30※における良好なウェット性能と低燃費性を保持するとともに、耐摩耗性を向上させたタイヤを与えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08K 3:22  
3:04  
3:36)

識別記号

F I

テーマコード (参考)

(72)発明者 渋谷 契

神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8 昭和  
電工株式会社横浜工場内

*This Page Blank (uspto)*